

PRODUCTION OF SILOXANE-BASED POLYAMIDE**Publication number:** JP2000038450**Publication date:** 2000-02-08**Inventor:** PETROFF LENIN JAMES; ROSE JAY BRIAN;
SKINNER MICHAEL W**Applicant:** DOW CORNING**Classification:****- international:** *C08G77/26; A61K8/895; A61K8/898; A61Q19/00;
C08G69/42; C08G77/455; A61K8/72; A61Q19/00;
C08G69/00; C08G77/00; (IPC1-7): C08G77/26***- European:** A61K8/898; A61Q19/00; C08G69/42; C08G77/455**Application number:** JP19990195869 19990709**Priority number(s):** US19980114381 19980713**Also published as:**

EP0974614 (A2)

US5981680 (A1)

EP0974614 (A3)

EP0974614 (B1)

Report a data error here**Abstract of JP2000038450**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a siloxane-based polyamide useful as a thickening agent for preparation of a cosmetic composition by heating a mixture of an olefinic acid and an organic diamine and then reacting the resultant product with polydimethylsiloxane in the presence of a hydrosilylation catalyst so as to cut expensive process(es). **SOLUTION:** This polyamide having at least one repeating unit of the formula (X is a 1-30C alkylene chain; Y is a 1-20C alkylene chain; R1 to R4 are each methyl, ethyl or the like; DP is 10-500; (n) is 1-500) is obtained by heating a reaction mixture comprising an olefinic acid and an organic diamine at >100 deg.C to yield the corresponding organic diamide and then reacting the organic diamide with a hydride-terminated polydimethylsiloxane in the presence of a hydrosilylation catalyst. Preferably, the organic diamine is a compound of the formula H₂N-R₅-NH₂ (R₅ is a 1-40C alkylene chain) (pref. hexamethylenediamine).

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-38450

(P2000-38450A)

(43) 公開日 平成12年2月8日 (2000.2.8)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード (参考)

C 0 8 G 77/26

C 0 8 G 77/26

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平11-195869

(22) 出願日 平成11年7月9日 (1999.7.9)

(31) 優先権主張番号 0 9 / 1 1 4 3 8 1

(32) 優先日 平成10年7月13日 (1998.7.13)

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 59209/439

ダウ コーニング コーポレーション
アメリカ合衆国ミシガン州ミッドランド
(番地なし)

(72) 発明者 レーニン・ジェイムズ・ベトロフ

アメリカ合衆国、ミシガン州、ペイ・シテ
ィ、イースト・リバービュー 3140

(72) 発明者 ジェイ・プライアン・ローズ

アメリカ合衆国、ミシガン州、ミッドラン
ド、ホリーブルック・ドライブ 307

(74) 代理人 10005/874

弁理士 曾我 道照 (外6名)

最終頁に続く

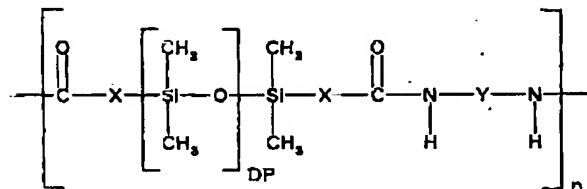
(54) 【発明の名称】 シロキサンをベースとするポリアミドの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 化粧製品用途において、増粘剤として使用され得るシロキサンをベースとするポリアミドを提供する。

【解決手段】 下記一般式で表わされる繰り返し単位を含有する、シロキサンをベースとするポリアミドの製造方法が開示されている。オレフィン酸及び有機ジアミンの混合物を加熱して有機ジアミドとし、次いで有機ジアミドをハイドライド末端のポリジメチルシロキサンと反応させる。

【化1】

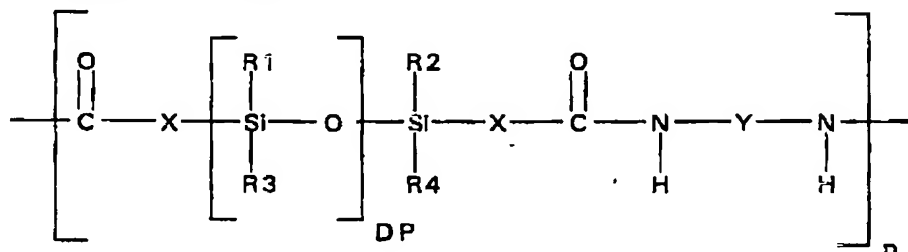


【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式で表わされる繰り返し単位を少なくとも1つ含有する、シロキサンをベースとするポリアミドの製造方法であって、オレフィン酸及び有機ジアミンを含有する反応混合物を100℃より高い温度で加熱し、有機ジアミドを形成させ；その後ヒドロシル

化触媒の存在下で、有機ジアミドをヒドライド末端のポリジメチルシロキサンと反応させて、シロキサンをベースとするポリアミドを形成させることからなる、前記製造方法：

【化1】



(式中、Xは、直鎖状又は分枝状のC1～C30のアルキレン鎖であり；Yは、直鎖状又は分枝状のC1～C20のアルキレン鎖であり；R¹～R⁴は、独立にメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、シロキサン鎖、フェニル、もしくは、1～3つの部位がメチル又はエチルによって置換されているフェニルであり；DPは、10～500の値を有する整数であり；nは、1～500の値を有する整数である)。

【請求項2】 有機ジアミンが、一般式H₂N-R⁵-NH₂ (式中、R⁵は、炭素原子を1～40有するアルキレン鎖、もしくは、C1～C4のアルキル基、フェニル基、ヒドロシル基、カルボキシル基又はアミノ基で置換されている、炭素原子を1～40有するアルキレン鎖である)を有する化合物である、請求項1に記載の製造方法。

【請求項3】 有機ジアミンが、ヘキサメチレンジアミ

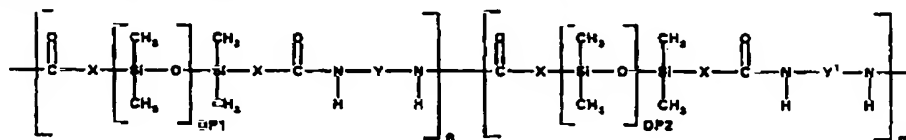
ン、エチレンジアミン及びデカメチレンジアミンからなる群から選択される化合物である、請求項2に記載の製造方法。

【請求項4】 オレフィン酸が、ウンデシレン酸、アクリル酸、3-ブテン酸及び4-ペンテン酸からなる群から選択される化合物である、請求項1に記載の製造方法。

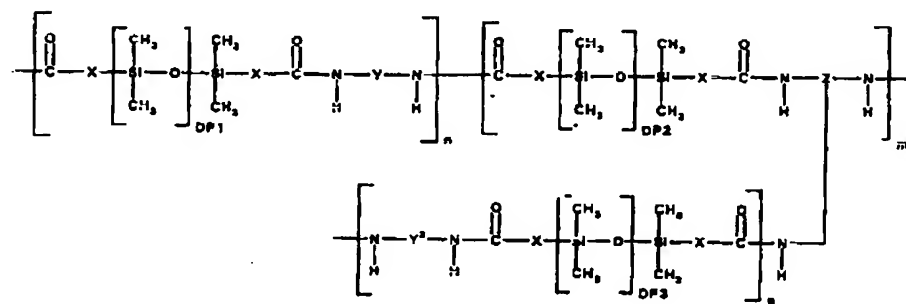
【請求項5】 シロキサンをベースとするポリアミドの数平均分子量が、標準としてポリジメチルシロキサンを使用したゲル透過クロマトグラフィーによって測定される、4,000～200,000ダルトンである、請求項1に記載の製造方法。

【請求項6】 シロキサンをベースとするポリアミドの繰り返し単位が、下記一般式で表わされる、請求項1に記載の製造方法：

【化2】



または式

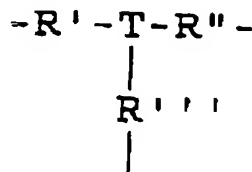


(式中、Xは直鎖状又は分枝状のC1～C30のアルキレン鎖であり；Y、Y¹及びY²は、直鎖状又は分枝状のC1～C20のアルキレン鎖であり；DP1、DP2及

びDP3は、10～500の値をそれぞれ有する整数であり；n、m及びpは、1～500の値をそれぞれ有する整数であり；Zは、下記一般式で表わされる；但し、

nは、mとは異なり、Yは、Y¹とは異なり、DP1は、DP2とは異なる）：

【化3】



（式中、R'、R''及びR' ' 'は、直鎖状又は分枝状のC1～C10のアルキレン基であり；Tは、CR（Rは、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、シロキサン鎖又はフェニルである。なお、フェニルは、1～3つの部位をメチル又はエチルで任意に置換されていてもよい）であり、Tは、N、P及びA1等の3価の原子である）。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、シロキサンをベースとするポリアミドの新規な製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】人用のケア産業において、毛髪、皮膚、化粧及び脳下用途等の様々な隙間市場用に、製品の粘度を変えるために、ジメチルシクロシロキサンを増粘させるポリマー物質に対する需要が高まっている。先行出願である、1997年8月1日に出願された、「増粘剤としてシロキサンをベースとするポリアミドを含有する化粧用組成物」と題した、米国特許出願08/904709号において、我々は、効果的な方法を紹介した。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、該出願は、シロキサンをベースとするポリアミドの調製方法のたった1つのタイプに関するものでしかすぎず、商業的な規模で実行するのには難しく、値段がひどく高い製品の原因となる多くの工程を必要とする。我々の先の出願では、所望の重合度（DP）を達成するのに適当なシロキサン単位数を含有する、ジメチルハイドライドで末端をブロックされたポリジメチルシロキサンを、まず初めに調製する。次いで、ウンデシレン酸のカルボキシレート基を、ヘキサメチルジシラザンを用いて、反応中に保護する。ジメチルハイドライドで末端をブロックされたポリジメチルシロキサン及び保護されたウンデシレン酸を、反応させて、シロキサンジアシッド即ちカルボキシデシル末端のポリジメチルシロキサンを生成させる。この反応は、白金触媒の存在下で成し遂げられ、この生成物をメタノールで洗浄して、保護されているシロキサンジアシッドからトリメチルシリル保護基を除去する。次いで、シロキサンジアシッドを、有機ジアミンと反応させて、シロキサンをベースとするポリアミドを生成させる。

る。

【0004】

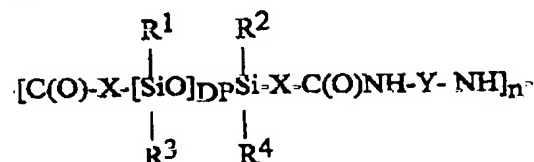
【課題を解決するための手段】即ち、我々の先の出願による方法に伴う、ともすれば多くの高価な工程を削減する、新規な方法を我々は見出したのである。我々の新規な方法は、有機ジアミドを製造するために、有機ジアミンとオレフィン酸の添加を必要とする。一旦オレフィン酸と有機ジアミンを完全に反応させ、白金触媒の存在下で、≡SiHで末端をブロックされたポリシロキサンを添加して、ヒドロシリル化を経てシロキサンをベースとするポリアミドを生成させる。得られる重合生成物は、高分子量の熱可塑性ポリマーの形態である。商業的な量での、費用に効果的な工業製品の製造が可能になるので、この方法は有用である。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明により、様々な化粧用組成物を調合するための、増粘剤として有用な、シロキサンをベースとするポリアミドを生成させる方法が提供される。本発明のポリアミドは、下記一般式Aによって表わされる単位の繰り返しである：

【0006】

【化4】



【0007】（1）重合度（DP）は、1～700、好ましくは10～500、より好ましくは15～45である。DPは、示されるDP値を中心としたより高いか又は低いDP値をもって、ポリマー中のシロキサン単位の重合度の平均値を表わす。

（2）nは、1～500、特に1～100、より特に4～25である。

（3）Xは、直鎖状又は分枝状鎖の、炭素を1～30、特に炭素を3～10、より特に炭素を10有する、アルキレンである。

【0008】（4）Yは、直鎖状又は分枝状鎖の、炭素を1～40、特に炭素を1～20、より特に炭素を2～6、とりわけ炭素を6つ有する、アルキレンである。式中、（a）アルキレン基は任意に及び付加的に、（i）1～3のアミド結合；

（ii）C5又はC6のシクロアルカン；又は（iii）フェニレン、任意には独立してC1～C3のアルキルで1～3つの部位が置換されているフェニレンの少なくとも1つを、アルキレン部分に含有していてもよい。

（b）アルキレン基自身は任意に、（i）ヒドロキシ；（ii）C3～C8のシクロアルカン；（iii）独立にC1～C3のアルキルである1～3つの部位；フェニ

ル、なおフェニルは任意に、独立してC1～C3のアルキルで1～3つの部位が置換されている；(iv) C1～C3のアルキルヒドロキシ；又は(v) C1～C6のアルキルアミンの少なくとも1つによって置換されていてもよい。並びに、

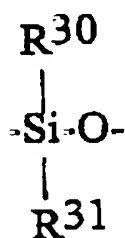
(c) Yは、Zであってもよく、Zは、T(R²⁰)(R²¹)(R²²)である(式中、R²⁰、R²¹及びR²²はそれぞれ独立に、直鎖状又は分枝状鎖の、C1～C10のアルキレンである)；Tは、CRである(Rは水素、R¹～R⁴で定義された基、又はN、P及びAl等の3価の原子である)。

【0009】(5) R¹～R⁴(ひとまとめにして“R”)のそれぞれは、独立にメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、シロキサン鎖、又は、フェニルであり、なお、フェニルは、任意に、1～3つの部位がメチル又はエチルによって置換されていてもよい。より好ましくは、R¹～R⁴は、メチル又はエチルであり、特にメチルである。

(6) X、Y、DP及びR¹～R⁴は、それぞれのポリアミド単位において、同じであっても異なってもよい。「シロキサン鎖」は、下記式等の単位からなる基を意味する。

【0010】

【化5】



【0011】(式中、R³⁰及びR³¹はそれぞれ独立に、有機部分であり、それぞれのR³⁰及びR³¹は炭素-ケイ素結合によってケイ素と結合している)。アルキレン鎖中の炭素数には、余分なセグメント又は置換中の炭素は含まない。またポリアミドは、骨格中にシロキサン部位を持っていなくてはならず、任意には、ペンダント又は分枝状の部位中に、シロキサン部位を持っていてもよい。

【0012】定義される変動要素の中で、変えずにもし繰り返したならば、一般式Aは、直鎖状のホモポリマーの代表である。本発明の変化としては：(1) DP、並びに、単位X、Y及びR¹～R⁴の複数値が1つのポリマー分子中に生じているポリアミド、なおこれらの単位の順序は、交互、ランダム又はブロックであり得る；

(2) トリス(2-アミノエチル)アミン等の有機トリアミン又は高級アミンが、一部有機ジアミンで置き換えられて、分枝又は架橋した分子を作っているポリアミド；及び(3) (1)及び(2)及び／又は直鎖状のホモポリマーの物理的混合物、等が挙げられる。

【0013】我々の本発明は、シロキサンをベースとするポリアミドの新規な製造方法を提供する。我々の先の出願と比較して、我々の新規な方法は、高価な工程を削減し、我々の先の出願における先の方法を用いて達成される分子量よりも、高い分子量のポリマーを製造する。例えば、我々の先の出願による方法を使用する、ゲル透過クロマトグラフィー(GPC)によって測定される平均分子量は、約50000であると測定された。本発明による新規な方法では、約65000の平均分子量を生じさせる。

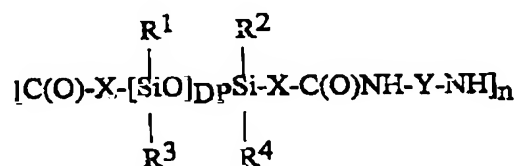
【0014】加えて、我々の本発明による方法は、シロキサンをベースとするポリアミドを製造するのが、我々の先の出願の特定の方法及、他の従来の方法よりも速い。我々の先の出願の方法は、最終のシロキサンをベースとするポリアミドポリマーを製造するのに、約4日間かかるが、一方本発明による新規な手順では、約1日しかかからない。本発明の方法の結果として製造される熱可塑性ポリマーは、ジメチルシクロシロキサンを増粘させるのに理想的であり、多くの人用のケア製品用途に利益を与える。

【0015】我々の新規な方法は、ヘキサメチレンジアミンH₂N(CH₂)₆NH₂等の有機ジアミンに、ウンデシレン酸H₂C=CH(CH₂)₈COOH等のオレフィン酸を添加して、有機ジアミドを製造させることを必要とする。次いで、この有機ジアミド生成物を、白金触媒の存在下で、≡SiHで末端をブロックされたポリシロキサンと反応させて、シロキサンをベースとするポリアミドを生成させる。GPCを用いた分析により、本発明による方法を使用すると、高分子量の伸びが達成されることが立証され、示された。一般式Aの化合物の幾つかの実施例として、下記1)～4)等が挙げられる：

1) 下記一般式Iのポリアミド：

【0016】

【化6】

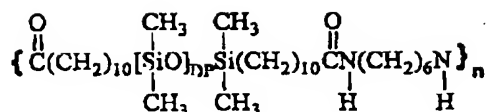


【0017】(式中、X、Y、n、R¹～R⁴及びDPは、一般式Aで定義した通りである)

一般式Iの特定の部分群は、R¹、R²、R³及びR⁴がそれぞれメチルである化合物である。一般式Iの好ましいポリアミドは、下記のものである。：

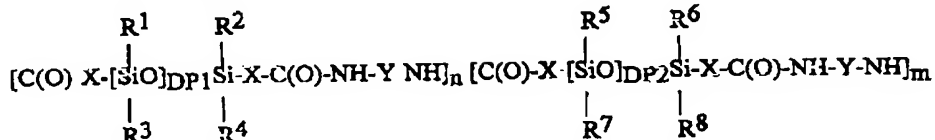
【0018】

【化7】



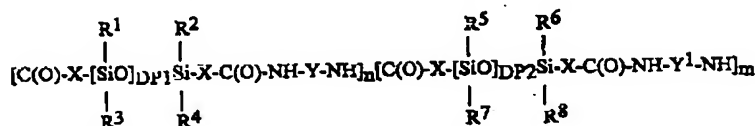
【0019】(式中、DPは、10～500、特に15～45、より特に29である)

他の特定の群は、X、Y、DP及びR¹～R⁴が、ポリマ



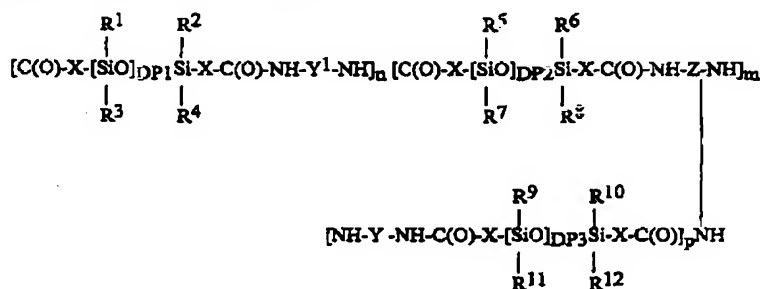
【0021】(式中、X、Y、n及びR¹～R⁴は、一般式Aで上記に記載されている意味を有する；mは、nで定義した値と同様である；並びに、n及びmは、括弧内に含まれる単位の合計数を表わす；なお、個々の単位は、規則性、交互、ブロック又はランダム順序で配列されている。)

【0022】R⁵～R⁸は、R¹～R⁴で定義されたのと同じ基である；DP1及びDP2は、同じであっても、異なってもよく、それぞれは、独立にDPで定義されたのと同じであってもよい。n及びmと称される単位は、構築されて、ブロック(規則的に配列された)又はラン



【0025】(式中、X、Y、m、n、R¹～R⁸、DP1、DP2は、一般式A及び一般式I Iで上記に記載されているのと同じ意味を有する；Y¹は、Yに対して定義されたのと同じ群から独立して選択される；n及びmと称される単位は、構築されて、ブロック(規則的に配列された)又はランダム共重合体のいずれかを形成する。)

【0026】一般式I I Iの化合物の特定の部分群は、DP2と等しいDP1を有しているであろう。一般式I



【0028】(式中、X、Y、Y¹、R¹～R⁸、m、n、DP1及びDP2は、上記に定義されるのと同じである；R⁹～R¹²は、R¹～R⁸に対して定義されたのと同じである；DP3は、DPに対して定義されたのと同じ

一のそれぞれの単位中で同じである、一般式Iのポリアミドを含む。

2) 一般式I Iで示される通りの複数のシロキサンプロック長を有するポリアミド：

【0020】

【化8】

ダム共重合体のいずれかを形成する。

【0023】一般式I Iの化合物にとっての特定の部分群は、全てのR基がメチルを有しているであろう。一般式I Iの化合物の他の特定の部分群は、DP2と等しいDP1を有しているであろう。第3の特定の部分群は、全てのR基がメチルを有しており、DP2と等しいDP1を有しているであろう。

3) 一般式I I Iで示される通りの複数のジアミンから合成されたポリアミド：

【0024】

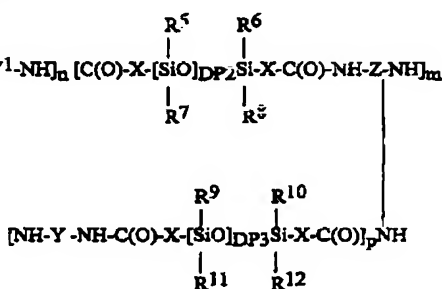
【化9】

I Iの化合物の他の特定の部分群は、全てのR基がメチルを有しているであろう。第3の特定の部分群は、全てのR基がメチルを有しており、DP2と等しいDP1を有しているであろう。

4) 一般式I Vに示される通りの、3官能性アミンを用いて合成されたポリアミド：

【0027】

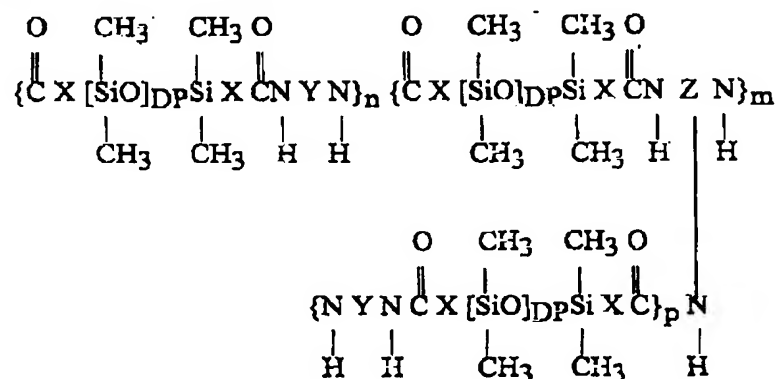
【化10】



じである；pは、m及びnに対して定義されたのと同じである；Zは、T(R²⁰)(R²¹)(R²²)である(式中、R²⁰、R²¹及びR²²はそれぞれ独立に、直鎖状又は分枝状の、C1～C10のアルキレンである。)；T

は、CRである(Rは水素、 $R^1 \sim R^4$ で定義されたmpと同じもの、又はN、P及びAl等の3価の原子である。)

【0029】pの好ましい値は、1~25であり、より好ましくは1~7である。 $R^1 \sim R^{12}$ の好ましい単位は、メチルである。Tは好ましくはNである。DP3に対するDP1の特定の値は、10~500であり、より



【0031】(式中、Xは、 $-(\text{CH}_2)_{10}-$ 、Yは、 $-(\text{CH}_2)-$ 、DPは、15~45；mは、n+pの5~20%であり；Zは、 $(-\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ である)

本発明によるシロキサンをベースとするポリアミドは、

(1) 揮発性のシリコン流体及び不揮発性のシリコン流体を含有する組成物の増粘を容易にする、シロキサン基及びアミド基の両方を含有しており、(2) 室温で非流動性の固体であり；かつ(3) 25~160℃の温度下で、シリコンを含有する流体に溶解して、この範囲の温度下で半透明又は透明な溶液を形成する。

【0032】該シロキサンをベースとするポリアミド中のシロキサン単位に関しては、シロキサン単位は、主鎖又は骨格鎖中になければならないが、また任意に分枝又はペンダント鎖中に存在していてもよい。主鎖中に、シロキサン単位が、上記に記載した通りセグメント状で生じる。分枝又はペンダント鎖中に、シロキサン単位が、独立して又はセグメント状で生じ得る。

【0033】シロキサンをベースとするポリアミドの特定の群としては、以下の(a)~(h)等が挙げられる。

- (a) DPが15~50の一般式Iのポリアミド；
- (b) DPが15~50の範囲の値を有する少なくとも一種のポリアミドと、DPが30~500の範囲の値を有する少なくとも一種のポリアミドとの、2又はそれ以上のポリアミドの物理的混合物；

【0034】(c) (1) DP1の値が15~50で、かつDP2の値が30~500であり；かつ、DP1を有するポリアミドの部分が、全ポリアミド含有量の重量を基準として1~99重量%であり、DP2を有するポリアミドの部分が1~99重量%である、一般式IIの化合物；

特に15~45である。 R^{20} 、 R^{21} 及び R^{22} は、好ましくはエチレンである。Zの典型的な好ましい基は、 $(-\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ である。一般式IVの化合物の1つの特定の基は、下記一般式で表わされる。

【0030】

【化11】

(d) (1) nが2~10、特にnが3~6のポリアミド80~99重量%；及び、(2) nが5~500、特にnが6~100のポリアミド1~20重量%を混合することによって作られる、一般式Iのポリアミドの物理的混合物；

(e) 少なくとも1つのY又は Y^1 が、少なくとも1つのヒドロキシル置換を含有する、一般式IIIのポリアミド；

【0035】(f) ジアシッドの代わりに、塩化ジアシッド、二酸無水物、又はジエステル等の活性化されたジアシッドを少なくとも一部分用いて合成された、一般式Aのポリアミド；

(g) Xが $-(\text{CH}_2)_3-$ である、一般式Aのポリアミド；

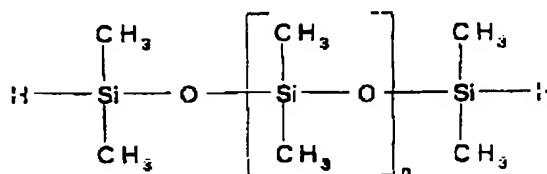
(h) Xが $-(\text{CH}_2)_{10}-$ である、一般式Aのポリアミド

【0036】我々の先の出願による一般式Iのポリアミドを製造するための反応図式には、下記(1)~(4)に示される通り、有機ジアミンとシロキサンジアシッドとの縮合が必要とされる。

(1) 所望のDP値を達成させるのに適当なシロキサン単位数“n”を含有する、下記に示される1つのタイプ等のジメチルハイドライドで末端をブロックされたポリジメチルシロキサンを調製する。

【0037】

【化12】

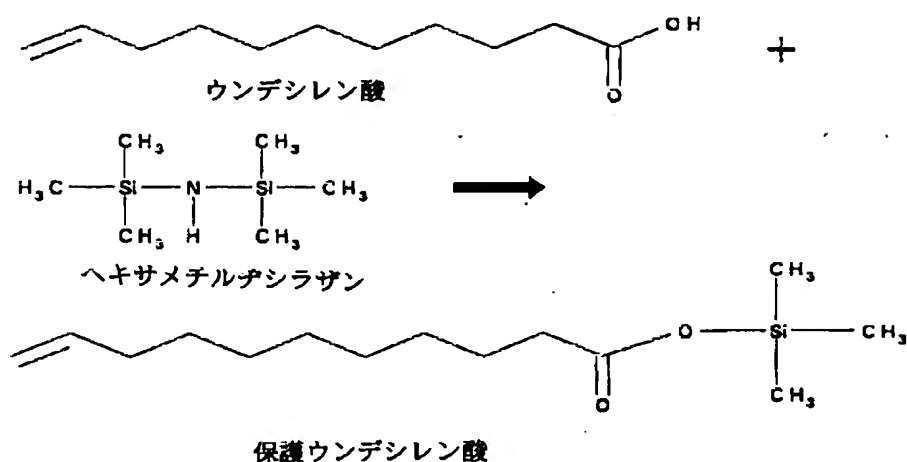


【0038】(2) ウンデシレン酸のカルボン酸基を、ヘキサメチレンジシラザン $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{NH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ との反応によって、保護する。この工程

は、下記に示される通りである。

【0039】

【化13】

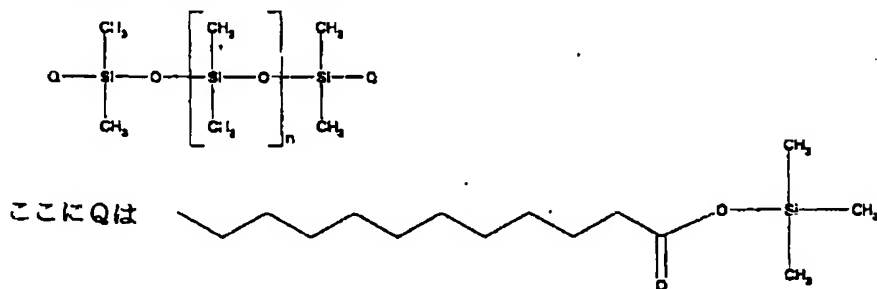


【0040】(3) ジメチルハイドライドで末端をブロックされた、ポリジメチルシロキサンと、保護されたウンデシレン酸(工程(1)及び(2)の生成物)とを反応させて、シロキサンジアシッド(カルボキシデシル末端のポリジメチルシロキサン)を生成させる。この反応は、塩化白金酸等の白金触媒の存在下で成し遂げられ、

この生成物をメタノールで洗浄して、下記に示される、保護されているシロキサンジアシッドからトリメチルシリル保護基を除去する。

【0041】

【化14】

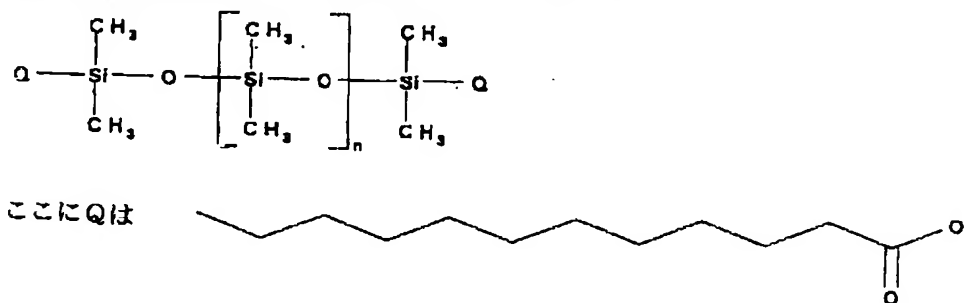


【0042】(4) シロキサンジアシッド(工程(3)の生成物)を、有機ジアミンと反応させて、シロキサンをベースとするポリアミドを生成させる。シロキサンジアシッドは、下記に示される通りである。この反応は、

トルエン又はキシレン等の反応溶媒の使用を必要とする。

【0043】

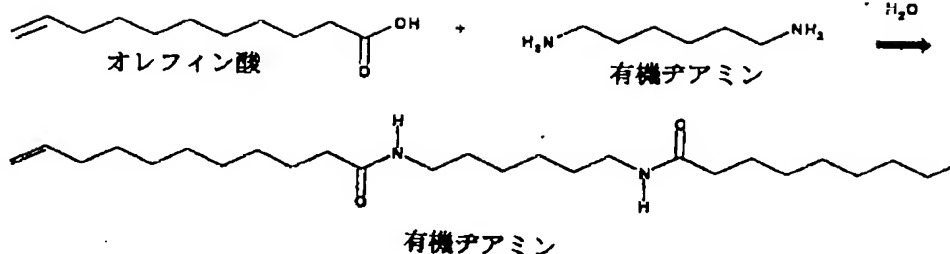
【化15】



【0044】オレフィン酸を有機ジアミンと反応させて、有機ジアミドを生成させる本発明の簡略化された方

法は、下記の反応シナリオを参照して、図式的に説明され得る。

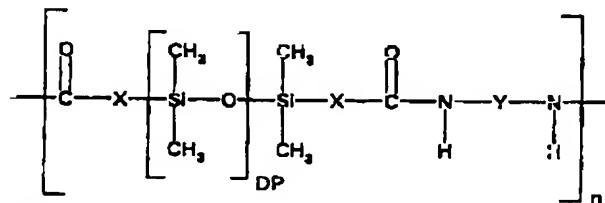
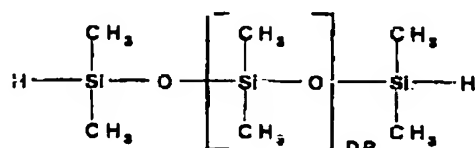
【0045】



【0046】次いで、有機ジアミドを、下記に図示されるもの等の構造を有するジメチルハイドライド末端のポリジメチルシロキサンと、ヒドロシリル化触媒の存在下で反応させて、

【0047】

【化17】



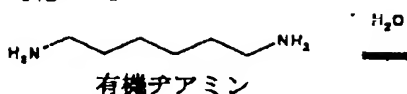
【0050】(式中、Xは、直鎖状又は分枝状のC1～C30のアルキレン鎖であり；Yは、直鎖状又は分枝状のC₁～C20のアルキレン鎖であり；DPは、10～500の値を有する整数であり；nは、1～500の値を有する整数である。)

【0051】使用され得る適するオレフィン酸としては、ウンデシレン酸H₂C=CH(CH₂)₈COOH、アクリル酸H₂C=CHCOOH、3-ブテン酸(ビニル酢酸)H₂C=CHCH₂COOH、4-ペンテン酸H₂C=CHCH₂CH₂COOH、及び、様々な長さの炭素鎖を有する他のオレフィン酸等が挙げられる。

【0052】本発明において使用され得る有機アミンとして好ましくは、ヘキサメチレンジアミン、エチレンジアミン等の直鎖状のアルキルジアミン、及び直鎖状のアルキルジアミンの混合物、並びに、デカメチレンジアミン等の他のアミン等が挙げられる。

【0053】ヒドロシリル化反応に触媒作用を及ぼす白金は、本発明に従って使用される。一般的にヒドロシリル化は、≡SiH基を含有するポリシロキサンと、例えばビニル基等の不飽和を含有する物質との間の反応が伴う。この機構の魅力のある特徴の中に、副生成物が形成されないことや、ヒドロシリル化が室温でさえ進行する、ということがある。この機構において、架橋には、二重結合を横切る≡SiHの添加が必要である、即ち、

【化16】



【0048】下記一般式で表わされる繰り返し単位を少なくとも1つ含むシロキサンをベースとするポリアミドを形成させる。

【0049】

【化18】

$\equiv\text{SiH} + \text{CH}_2=\text{CH}-\text{R} \rightarrow \equiv\text{SiCH}_2\text{CH}_2-\text{R}$ である。

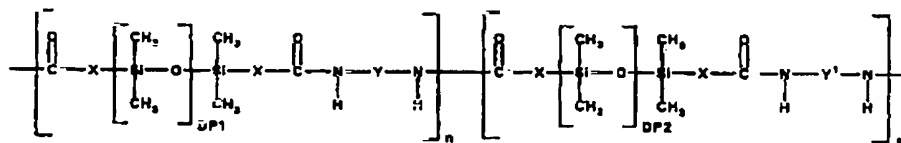
【0054】この方法は、本発明の場合において、触媒によって、≡SiHを含有するポリシロキサンと、不飽和を含有する物質即ち有機ジアミドとの間に反応が引き起こされることが要求される。適する触媒は、VIII族の遷移金属、即ち貴金属である。このような貴金属触媒は、米国特許第3923705号明細書に記載されており、それは白金触媒を示している。1つの好ましい白金触媒は、カールステッド(Karstedt)の触媒であり、これはカールステッドの米国特許第3715334号明細書及び同第3814730号明細書に記載されている。カールステッドの触媒は、典型的にはトルエン等の溶媒に白金を1重量%含有している、白金ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体である。他の好ましい白金触媒は、塩化白金酸と末端に脂肪族不飽和を含有するオルガノシリコン化合物との反応生成物である。それは、米国特許第3419593号明細書に記載されている。例えば米国特許第5175325号明細書に記載されている様な、塩化白金とジビニルテトラメチルジシロキサンとの中和された錯体が、触媒として最も好ましい。

【0055】貴金属触媒は、≡SiHを含有するポリシロキサン100重量部当たり、0.00001～0.5部の量で使用され得る。好ましくは、触媒は、全組成物

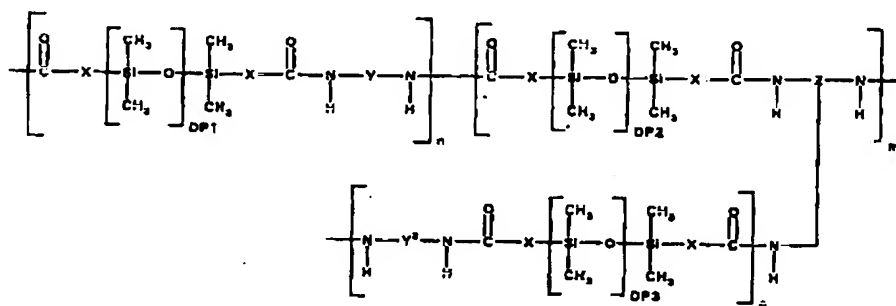
当たり5～15 (ppm) の白金金属を与えるのに十分な量で使用されるべきである。

【0056】本発明の方法の実行は、 $\equiv \text{SiH}$ を含有するポリシロキサン、不飽和を含有する物質即ち有機ジアミド、及び、触媒を合わせて；次いで、これらの成分を混合する簡単なことである。反応温度は、広範囲に渡って変り得り、最適な温度は触媒の濃度及び反応物の性質に依存する。通常は、反応温度を300℃以下に保つのが最もよい。反応を80℃～180℃で開始させて、反応をこの範囲の中の適当な範囲に維持することによって、殆どの反応物で最もよい結果が得られる。

【0057】典型的には、我々の方法は、 $\equiv \text{SiH}$ を含



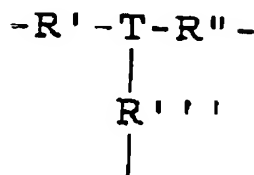
または式



【0060】(式中、Xは、直鎖状又は分枝状のC1～C30のアルキレン鎖であり；Y、Y¹及びY²は、直鎖状又は分枝状のC₁～C20のアルキレン鎖であり；DP1、DP2及びDP3は、10～500の値をそれぞれ有する整数であり；n、m及びpは、1～500の値をそれぞれ有する整数であり；Zは、下記一般式で表わされる；但し、nは、mとは異なり、Yは、Y¹とは異なり、DP1は、DP2とは異なる。)

【0061】

【化20】



【0062】(式中、R'、R''及びR'''は、直鎖状又は分枝状のC1～C10のアルキレン基であり；Tは、CR(Rは、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、シロキサン鎖又はフェニルである。なお、フェニルは、1～3つの部位をメチル又はエチルで任意

有するポリシロキサンと、不飽和を含有する物質を1：1のモル比で使用して行われる。 $\equiv \text{SiH}$ を含有するポリシロキサン、又は不飽和を含有する物質のどちらか一方を過剰にして本発明を実行することによって、有用な物質もまた調製し得ることが予想されるが、これは物質の効率の悪い使用であると考えられるであろう。

【0058】この方法はまた、シロキサンをベースとするポリアミドの繰り返し単位が下記一般式によって表わされる、他の型のシロキサンをベースとするポリアミドを製造するのにも使用され得る。

【0059】

【化19】

に置換されていてもよい。)であり、Tは、N、P及びAl等の3価の原子である。)

【0063】本発明の方法によるシロキサンをベースとするポリアミドを形成させる特定の合成例を、以下に挙げる。他の断りがない限り、実施例1～4に記載される真空度は、5～20mm水銀の範囲である。特定のシロキサンをベースとするポリアミドが開示されるか、又は下記実施例で使用されるが、他のシロキサンをベースとするポリアミド、例えば精製されたシロキサンジアシッド、二無水物、ジエステル又は塩化ジアシッドを用いて作られるものもまた、使用され得るということを理解するべきである。

【0064】

【実施例】実施例1-30DPポリマー

温度計、電気攪拌機、窒素掃引機及びコンデンサーを備えた500mlの3つ口フラスコに、ウンデシレン酸50.12g及び70%ヘキサメチレンジアミン22.58gの水中混合物を装填した。フラスコを即座に225℃まで加熱し、この温度で2時間保持した。2時間後、この系を2時間真空にかけ、未反応物質を除去した。真空ストリッピングが完了すると同時に、フラスコの重さ

を測り直して、生成物の重量を得た。温度を120℃まで上げて、トルエン65g、及び塩化白金とジビニルテトラメチルジシロキサンとの錯体の形態で白金を含有する溶液0.5gをフラスコに添加した。

【0065】温度を185℃まで上げて、30DPのジメチルハイドロジェンで末端をブロックされたポリジメチルシロキサン279.2gを30分かけてフラスコに添加した。完全に添加した後、ディーンスタークトラップを使用して、フラスコの添加漏斗を取り替えて、トルエンをフラスコから除去した。トルエンの除去後、物質を更に1時間反応させた。真空ストリッピングを、1時間フラスコにかけて、残りの溶媒を完全に除去するのを確実にした。最終のシロキサンをベースとするポリアミドの温度を、150℃まで冷却して、まだ溶融形態にある間に流し出した。

【0066】実施例2-20DPポリマー
温度計、電気攪拌機、窒素掃引機及びコンデンサーを備えた500mlの3つ口フラスコに、ウンデシレン酸55.0g及び70%ヘキサメチレンジアミン24.77gの水中混合物を装填した。フラスコを即座に225℃まで加熱し、この温度で2時間保持した。2時間後、この系を2時間真空にかけ、未反応物質を除去した。真空ストリッピングが完了すると同時に、フラスコの重さを測り直して、生成物の重量を得た。温度制御装置を120℃まで上げて、トルエン65g、及び塩化白金とジビニルテトラメチルジシロキサンとの錯体の形態で白金を含有する溶液0.5gをフラスコに添加した。

【0067】次いで、温度を185℃まで上げて、20DPのジメチルハイドロジェンで末端をブロックされたポリジメチルシロキサン222.0gを30分かけてフラスコに添加した。完全に添加した後、ディーンスタークトラップを使用して、フラスコの添加漏斗を取り替えて、トルエンをフラスコから除去した。トルエンの除去後、物質を更に1時間反応させた。真空ストリッピングを、1時間フラスコにかけて、残りの溶媒を完全に除去するのを確実にした。最終のシロキサンをベースとするポリアミドの温度を、150℃まで冷却して、まだ溶融形態にある間に流し出した。

【0068】実施例3-15DPポリマー
温度計、電気攪拌機、窒素掃引機及びコンデンサーを備えた500mlの3つ口フラスコに、ウンデシレン酸57.75g及び70%ヘキサメチレンジアミン24.77gの水中混合物を装填した。フラスコを即座に225℃まで加熱し、この温度で2時間保持した。2時間後、この系を2時間真空にかけ、未反応物質を除去した。真空ストリッピングが完了すると同時に、フラスコの重さを測り直して、生成物の重量を得た。温度を120℃まで上げて、トルエン65g、及び塩化白金とジビニルテ

トラメチルジシロキサンとの錯体の形態で白金を含有する溶液0.5gをフラスコに添加した。

【0069】次いで、温度を185℃まで上げて、15DPのジメチルハイドロジェンで末端をブロックされたポリジメチルシロキサン168.72gを30分かけてフラスコに添加した。完全に添加した後、ディーンスタークトラップを使用して、フラスコの添加漏斗を取り替えて、トルエンをフラスコから除去した。トルエンの除去後、物質を更に1時間反応させた。真空ストリッピングを、1時間フラスコにかけて、残りの溶媒を完全に除去するのを確実にした。最終のシロキサンをベースとするポリアミドの温度を、150℃まで冷却して、まだ溶融形態にある間に流し出した。

【0070】実施例4-10DPポリマー
温度計、電気攪拌機、窒素掃引機及びコンデンサーを備えた500mlの3つ口フラスコに、ウンデシレン酸67.0g、及び70%ヘキサメチレンジアミン29.82gの水中混合物を装填した。フラスコを即座に225℃まで加熱し、この温度で2時間保持した。2時間後、この系を2時間真空にかけ、未反応物質を除去した。真空ストリッピングが完了すると同時に、フラスコの重さを測り直して、生成物の重量を得た。温度を120℃まで上げて、トルエン65g、及び塩化白金とジビニルテトラメチルジシロキサンとの錯体の形態で白金を含有する溶液0.5gをフラスコに添加した。

【0071】次いで、温度を185℃まで上げて、10DPのジメチルハイドロジェンで末端をブロックされたポリジメチルシロキサン150.97gを30分かけてフラスコに添加した。完全に添加した後、ディーンスタークトラップを使用して、フラスコの添加漏斗を取り替えて、トルエンをフラスコから除去した。トルエンの除去後、物質を更に1時間反応させた。真空ストリッピングを、1時間フラスコにかけて、残りの溶媒を完全に除去するのを確実にした。最終のシロキサンをベースとするポリアミドの温度を、150℃まで冷却して、まだ溶融形態にある間に流し出した。

【0072】ウンデシレン酸、アクリル酸、3-ブテン酸（ビニル酢酸）、及び4-ペンテン酸は、幾つかの適するオレフィン酸の代表例であると、前述されているが、他の分枝状又は直鎖状のアルケン酸 $C_nH_{(2n-2)}O_2$ を、本発明の方法に従って使用してもよい。

【0073】

【発明の効果】我々の本発明によるシロキサンをベースとするポリアミドは、毛髪、皮膚、脇下及び化粧品用途において、増粘剤として使用され得る。シロキサン単位は、シクロメチコン等のシリコン系流体との相溶性を与え、一方アミド結合並びにアミド結合の位置の間隔や選択は、増粘及びこの様な製品の形成を容易にする。

フロントページの続き

(72)発明者 マイケル・ワード・スキナー
アメリカ合衆国、ミシガン州、ミッドラン
ド、コーリングウッド 3413